

MECHANIKA**CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS**WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ**MECHANICS**8-M/2012
ZESZYT 22
ROK 109
ISSUE 22
YEAR 109

MAREK HEBDA, ADRIAN ŁOPATA*

GRAFEN – MATERIAŁ PRZYSZŁOŚCI

GRAPHENE – MATERIAL OF THE FUTURE

Streszczenie

Artykuł zawiera przegląd literatury dotyczący wyników badań, jakie prowadzone są na nowo odkrytym materiale grafenie. Przedstawione zostały najpopularniejsze metody jego otrzymywania. Ponadto zaprezentowano i omówiono poznane do tej pory właściwości oraz potencjalne obszary jego zastosowania (wraz z praktycznymi przykładami wykorzystania). Zaprezentowano również najważniejsze kierunki dalszych badań oraz możliwości jego wpływu na przyszłość techniki.

Słowa kluczowe: grafen, dwuwymiarowa struktura atomów, elektronika, najbardziej wytrzymały materiał, nadprzewodnik

Abstract

This article contains a literature review of research results which are conducted on newly discovered material graphene. Article presents most popular method of its production. Moreover, were presented and discussed so far known properties and areas of application (with practical examples of application). This article presents also the main directions of further research and its possible influence on the future of technology.

Keywords: graphene, two-dimensional material, electronics, the most durable material, superconductor

* Dr inż. Marek Hebda, mgr inż. Adrian Łopata, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Grafen jest jedną z alotropowych form węgla. Jednak najbardziej znaną i zarazem najszerszej stosowaną odmianą węgla jest grafit. Dzięki swoim właściwościom (m.in. jest dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego i ciepła oraz odporności na wysoką temperaturę) znalazł szerokie spektrum zastosowań m.in. do wytwarzania tygli ogniotrwałych, elektrod, zbrojenia materiałów kompozytowych czy też jako jedna z najpowszechniejszych form, tzn. grafit do ołówków [1, 2]. Drugą najbardziej popularną formą węgla jest diament. Jednak ze względu na jego wysoką cenę kojarzony jest głównie z wykorzystaniem do wyrobów jubilerskich. Mimo to dzięki swoim właściwościom (jest on najtwardszym materiałem występującym w przyrodzie, ma dobrą przewodność cieplną, jest izolatorem elektrycznym, jest trudno topliwy i odporny na działanie kwasów i zasad) znalazł on również zastosowanie w produkcji materiałów ściernych, narzędzi tnących i skrawających (m.in. noże do cięcia szkła, pasty polerskie), past termoprzewodzących oraz wyrobu węglaników twardościomierzy i igieł fonograficznych [3, 4]. Jak się niedawno okazało [5], na podstawie przeprowadzonych symulacji komputerowych istnieje podejrzenie, że inna alotropowa forma węgla, tzn. lonsdaleit, może być nawet twardsza od diamentu. Naukowcy nie są jednak w stanie obecnie potwierdzić tego przypuszczenia, ponieważ lonsdaleit występuje tylko w śladowych ilościach na meteorytach, przez co jest on najmniej rozpowszechnioną alotropową odmianą węgla. W latach 80. poprzedniego wieku świat dowiedział się o kolejnej alotropowej formie węgla – fulerenie. Do tej pory poszukuje się kolejnych wydajnych metod wytwarzania fulerenów oraz optymalizuje ich zastosowanie. Podawana przy nazwie fulerenu liczba, wynosząca najczęściej 60, 540 czy 70 oznacza liczbę atomów węgla, z których się składa. Fulereny tworzą zamkniętą, pustą w środku bryłę [6–8]. Całkiem odmienny kształt – walców pustych w środku – ma natomiast kolejna alotropowa odmiana węgla – nanorurki. Sądzi się, że dzięki ich doskonałym właściwościom wytrzymałościowym w przyszłości mogą one znaleźć bardzo szerokie zastosowanie, praktycznie w każdej dziedzinie. Jednak prace nad sposobami ich wytwarzania oraz potencjalnym zastosowaniem ciągle trwają [9].

Pierwszą osobą, która opisała grafen był Hanns-Peter Boehm. W 1962 roku scharakteryzował go jako jednowymiarową strukturę węgla zaobserwowaną za pomocą dyfrakcji promieniami X, podczas prowadzonych badań nad alotropowymi odmianami węgla (obserwując drobne cząstki grafitu) [10]. Obecnie wiadomo, że grafen zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla, które tworzą połączone pierścienie sześciocłonowe. Długość wiązań pomiędzy atomami węgla wynosi około 0,142 nm [11–14]. Po raz pierwszy udało się go wyizolować dopiero w 2004 r. grupie brytyjsko-rosyjskich naukowców: Andre Geim oraz Konstantin Novoselov. W 2010 r. otrzymali oni Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za badania nad tym materiałem.

1.1. Historia i sposób odkrycia metody pozyskiwania grafenu

Odkrycie sposobu otrzymania grafenu – jak mówią sami naukowcy – było w dużej mierze dziełem przypadku. Konstantin Novoselov pracował wówczas z Andre Geim na uniwersytecie w Manchesterze, w wolnych chwilach przeprowadzał różnego rodzaju eksperymenty i doświadczenia, które w większości kończyły się niepowodzeniem. Uczony przyklejał

taśmę samoprzylepną do bloczka grafitu odrywał i obserwował pod mikroskopem to co się do niej przykleiło. Jeśli warstwa grafitu była zbyt gruba lub wyniki nie były zadowalające, do taśmy – na której naniesiony był grafit – przyklejał kolejną taśmę i odrywał. Operację tę powtarzał kilkakrotnie, aż do uzyskania pojedynczej cząstki grafenu o wielkości nieprzekraczającej dwóch tysięcznych milimetra kwadratowego. Naukowiec miał dużo szczęścia, że udało mu się zaobserwować grafen, gdyż pojedyncza warstwa grafenu jest przezroczysta [12–15].

2. Właściwości grafenu

Po przeprowadzeniu badań okazało się, że grafen ma niespotykane właściwości. Pomimo tego, że zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla, które tworzą połączenia sześciocznonowe, jest niezwykle twardy i wytrzymały. Jest ponad dwukrotnie wytrzymałszy niż stal o tej samej grubości i do tego niezwykle elastyczny. Można go bez przeszkód rozciągać nawet o 20%. Przeprowadzone w 2009 r. badania określają granicę sprężystości w zakresie 1 TPa, a moduł Younga 0,5 TPa.

Ma również wyjątkowe właściwości jako przewodnik ciepła. Pomiary przewodności cieplnej wynosiły od 4840 ± 440 do 5300 ± 480 W/mK, czyli ponad dwukrotnie więcej niż dla diamentu (którego przewodność cieplna wynosi od 900 do 2320 W/mK).

Grafen ma również niewielką rezystywność, która wynosi $10^{-8} \Omega \times m$. Wystarczy jednak prosta obróbka chemiczna, taka jak metoda dołączania atomów wodoru, aby z idealnego przewodnika stał się prawie idealnym izolatorem (tzw. grafan). Co więcej, można osiągnąć również wszystkie stadia pośrednie przewodzenia prądu.

Pomimo że jest niemal całkowicie przezroczysty (pochłania tylko 2,3% światła), to przez jego pojedynczą warstwę nie przechodzą nawet atomy helu. Prędkość poruszających się w grafenie elektronów wynosi 1/300 prędkości światła. Te właściwości grafenu pozwalają wykorzystać ten materiał w bardzo wielu dziedzinach, takich jak przemysł elektroniczny, energetyczny, a nawet w medycynie [11–13, 16–18].

3. Rozpowszechnienie badań nad sposobami uzyskiwania grafenu

Odkrycie grafenu otworzyło przed nauką jak i przed całym przemysłem wiele nowych możliwości. Jedynym mankamentem było to, iż metoda pozyskiwania tego materiału opracowana przez Andre Geima oraz Konstantin Novoselova w żaden sposób nie nadawała się do zastosowania w warunkach przemysłowych, ponieważ otrzymywane cząsteczki były za małe, aby zastosować je w urządzeniach. Naukowcy postanowili udostępnić informacje dotyczące odizolowania cząstek grafenu innym konkurencyjnym zespołom badaczy, aby w ten sposób przyspieszyć poszukiwania najlepszej metody otrzymywania tego materiału.

Od tego momentu powstało kilkanaście metod otrzymywania cząstek grafenu. Podobną metodę, jaką posługiwali się Andre Geim oraz Konstantin Novoselov, wykorzystał Yuanbo Zhang z Columbia University. Stworzył on ołówek o mikroskopijnych rozmiarach, który podczas pisania na specjalnie przygotowanym podłożu zostawiał warstwę, na której znajdowała się mieszanka grafitu i grafenu. Niestety metoda ta również nie pozwalała na uzyskanie wysokiej jakości próbek [15, 19].

Inną metodą otrzymywania grafenu jest wzrost epitaksjalny. Metoda ta opracowana została w 1957 r. do uzyskania np. węgla krzemu. Jednak początkowo tylko częściowo spełniła ona oczekiwania naukowców z Brookhaven Institute stosujących ją do wytwarzania grafenu, gdyż próbki miały różną grubość warstw, co wpływało na zmienne właściwości wytworzonego materiału. Proces prowadzono w wysokiej temperaturze. Na początku w celu zaabsorbowania przez podłoże atomów węgla próbkę podgrzewano do 1150 °C. Następnie całość studzono do 850 °C, co powodowało, że duże ilości węgla narastały na powierzchni podłoża. Ponieważ narastająca pierwsza warstwa grafenu mocno oddziaływała z podłożem rutenowym zmieniało to właściwości uzyskiwanej powłoki. Jednak kolejna warstwa uzyskiwała już typową odrębność, a oddziaływania elektronowe z poprzednią warstwą były znacznie słabsze. Węgiel formował jednowarstwowe soczewkowe płatki o szerokości 100 µm, które pokrywały całą powierzchnię podłoża rutenowego [15, 19–21].

Od 2007 roku intensywne badania nad otrzymaniem grafenu z zastosowaniem zmodyfikowanej technologii epitaksji z fazy gazowej prowadzone były w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Stwierdzono, że najistotniejszym czynnikiem decydującym o możliwości otrzymania grafenu wysokiej czystości i dużym stopniu uporządkowania strukturalnego (nadającego się m.in. do jego aplikacji w tranzystorach wysokich częstotliwości) było opracowanie warunków przepływu argonu nad płytką z węgla krzemu. Należało zatrzymać parowanie krzemu z płytki, równocześnie umożliwiając osiadanie atomów węgla z rozkładającego się pod wpływem temperatury propanu. W 2010 r. rozwiązanie to zostało opatentowane.

W roku 2009 naukowcy z Tsinghua University opracowali wydajną i tanią metodę pozwalającą uzyskiwać duże ilości węglowych płaszczyzn o grubości pojedynczych atomów. Grafit zanurzano w kwasie siarkowym, dzięki czemu jego struktura ulegała rozluźnieniu. W „szczeliny” powstałe pomiędzy poszczególnymi warstwami wnikały cząsteczki kwasu. W celu zwiększenia efektywności procesu, układ podgrzewano do temperatury powyżej 1100 °C, w której następuje degradacja kwasu siarkowego. Silnie rozluźnioną strukturę grafenu poddawano wpływowi ultradźwięków i wirowaniu przy wysokich obrotach. Nadtrawiony grafit rozpadał się na płaszczyzny o grubości jednego atomu. W ten sposób otrzymywany grafen był bardzo wysokiej jakości. Jego wielkość zależała jedynie od wielkości podłoża, na którym narastał [15, 19, 22, 23].

Opracowano również eksperymentalną metodę uzyskiwania grafenu z nanorurek, które zanurzano w roztworze aktywnego nadmanganianu potasu i kwasu siarkowego, a następnie rozcinano. Inną odmianą tej metody jest wykonanie akwaforty nanorurki, częściowo osadzonej w polimerowej powłoce, za pomocą plazmy [15, 16, 19].

Narayan Hosmane wraz z współpracownikami z Northern Illinois University odkryli bardzo prosty sposób wytwarzania dużych płatów grafenu poprzez spalanie magnezu w suchym lodzie. Zespół naukowców wykazał, że podczas eksperymentu powstała „nonopłachta” składająca się z kilku warstw grafenu o grubości 10 atomów. Materiał został scharakteryzowany i potwierdzony za pomocą spektroskopii, rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej [24].

W 2010 roku naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie poinformowali o możliwości otrzymywania dużych ilości grafenu do zastosowań przemysłowych. W metodzie tej najpierw utleniało grafit w celu otrzymania proszku grafitu. Następnie wysy-

pywano go do wody, a powstały koloid umieszczano w płuczce ultradźwiękowej, gdzie następowało rozdzielanie utlenionych płaszczyzn grafenu. W celu usunięcia tlenu z płatków tlenku grafenu mieszano go z tetratiafulwalem (TTF) i ponownie poddawano działaniu ultradźwięków. Po osuszeniu i usunięciu TTF otrzymywano grafen (który można zastosować np. do czujników elektrochemicznych lub spektroskopów).

Istnieją również chemiczne metody pozyskiwania grafenu. Jedna z nich bazuje na umieszczeniu papieru tlenkowo-grafitowego w roztworze czystej hydrazyny. Papier redukowany jest do pojedynczej warstwy grafenu. Otrzymany w ten sposób materiał charakteryzuje się lepszym przewodnictwem elektrycznym (o trzy rzędy wielkości) od grafenu wyprodukowanego innymi metodami. Obróbka hydrazyną poprawia również spistość powłok [15, 16, 19].

Koreańscy fizycy opracowali metodę polegającą na osadzaniu się par (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Warstewka grafenu osadzana była na podłożu z niklu, który następnie wytrawiano. Metodę tę stosowano również dla folii miedzianej, w której rozpuszczono niewielką ilość węgla w postaci węglowodoru, w temperaturze 1000 °C. Po szybkim schłodzeniu na powierzchni folii wydzielala się powłoka grafenu (jako efekt łączenia się powstających wysepek). Następnie wytrawiano miedź. Otrzymana w ten sposób powłoka nie była jednak najwyższej jakości, ale nadawała się do zastosowań, np. w ekranach dotykowych.

Inną metodą produkcji niewielkich ilości grafenu, głównie do celów eksperymentalnych, jest redukcja etanolu metalicznym sodem. Otrzymany etanolan sodu poddaje się procesowi pirolizy, a następnie przeprowadza się wypłukiwanie wodą soli sodowych z układu.

Największy jak do tej pory plaster grafenowy uzyskany przez naukowców ma średnicę 100 mm. Został on wytworzony przez uczonych z Electro-Optics Center Material Division na Pennsylvania State University w procesie zwanym sublimacją krzemową. Plastry z węgla krzemu podgrzewano do momentu aż cały krzem przemieścił się z jego powierzchni, a pozostała warstwa stanowiła grafen o grubości 1–2 atomów [15, 16, 19].

Niedawno firma XG SCIENCES opublikowała wiadomość na temat najnowszego sposobu wytwarzania cząstek grafenu. Uzyskane „arkusze” grafenu miały całkowitą grubość od 5 do 15 nm i średnicę od 1 do 50 µm. Fizyczne właściwości takich „arkuszy” zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości fizyczne cząstek grafenu wytworzonego przez firmę XG SCIENCES wg [25]

Właściwości	Średnia wartość – równoległe do powierzchni	Średnia wartość – prostopadłe do powierzchni	Jednostka pomiaru
Gęstość	2200	2200	[kg/m ³]
Zawartość węgla	> 99,5	> 99,5	[%]
Przewodność cieplna	3 000	6	[W/mK]
Moduł sprężystości	1 000	–	[GPa]
Wytrzymałość na rozciąganie	5	–	[GPa]
Przewodność elektryczna	10 ⁷	10 ²	[S/m]

Według zapewnień firmy „nanopłytki” grafenowe mogą z powodzeniem zastąpić węglowe nanorurki, ponieważ charakteryzują się znacznie lepszą przewodnością elektryczną oraz lepszymi właściwościami mechanicznymi [25]. Szczegóły tej metody nie są jednak udostępnione do publicznej wiadomości i stanowią tajemnicę firmy.

Dzięki szybkiemu rozwojowi badań nad metodami wytwarzania grafenu znacznie spadła jego cena rynkowa, która jeszcze w 2008 roku wynosiła 1 000 USD za płytkę grafenu o średnicy ludzkiego włosa. Za 1 cm² grafenu należało wówczas zapłacić około 100 mln USD. W 2009 roku ceny grafenu kształtowały się już na znacznie niższym poziomie tzn. 100 USD za 1 cm² [11, 26].

4. Zastosowanie grafenu

Grafen ze względu na swoje właściwości może znaleźć szerokie praktyczne zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu. Szczególne nadzieje wiąże z nim przemysł elektroniczny, dopatrując się w nim następcy krzemu.

W 2010 roku naukowcom z MIT (Massachusetts Institute of Technology) udało się stworzyć eksperymentalny powielacz częstotliwości, czyli urządzenie zmieniające częstotliwości przebiegu elektrycznego. Ze względu na swoją budowę grafen ma ogromną przewagę nad materiałami stosowanymi obecnie w tego typu sprzęcie. Za pomocą urządzenia zbudowanego na jednym grafenowym tranzystorze zdołano otrzymać sygnał o dwukrotnie silniejszej mocy. Tranzystor ten emitował sygnał tak czysty, że wszelkiego rodzaju filtry stały się zbędne. W związku z tym zmniejszył się rozmiar urządzenia a także zmalało zapotrzebowanie na energię potrzebną do pracy tego urządzenia [27, 28].

W 2009 roku IBM stworzył pierwszy grafenowy procesor polowy. Udało się to dzięki umieszczeniu atomów węgla na podłożu krzemowym. W ten sposób powstał tunel o grubości 20 nm, którym płynęły elektrony. Taki procesor pracuje w bardzo niskich temperaturach, a jego zapotrzebowanie na energię elektryczną w porównaniu z konwencjonalnymi urządzeniami jest bardzo małe. Częstotliwość tego procesora wynosiła 300 GHz. W przyszłości naukowcy z IBM zapowiadają wytworzenie tranzystorów o częstotliwości powyżej 1 THz [27, 28].

W ostatnich latach dużą uwagę naukowcy poświęcali badaniom nad modulatorami półprzewodnikowymi. Dotychczas były one oparte głównie na modulatorach krzemowych, które charakteryzowały się nienajlepszymi właściwościami elektro-optycznymi [29–32]. Poważnym problemem było połączenie istniejącej krzemowej elektroniki z germanem i półprzewodnikami [32–35]. Połączenie modulatorów optycznych z wysokiej klasy rezonatorami optycznymi zwiększa siłę modulacji. Jednak te urządzenia mają wąskie pasmo wewnętrzne i wymagają wyrafinowanej konstrukcji, mają również rygorystyczne wymagania produkcyjne oraz ograniczone tolerancje temperatur [8]. Znalezienie materiału o odpowiedniej prędkości modulacji i siły stało się priorytetowym zadaniem. Badania doprowadziły do powstania szerokopasmowego, szybkiego falowodu zintegrowanego z modulatorem EA (*elektro-absorption*) na bazie pojedynczej warstwy grafenu. Poprzez elektryczną regulację poziomu Fermiego z arkusza grafenu otrzymujemy modulację trasy światła przy częstotliwości powyżej 1 GHz, wraz z szerokim spektrum działania, które waha się od 1,35

do 1,6 μm . Wysoką wydajność otrzymuje się jedynie w aktywnym obszarze urządzenia, którego powierzchnia wynosi zaledwie 25 μm^2 . Ten oparty na grafenie optyczny mechanizm modulacji łączy w sobie kompaktowe, niskie napięcia pracy oraz ultraszybką prędkością modulacji w szerokim zakresie [32, 36, 37].

Kondensatory elektrochemiczne (ECs), znane również jako superkondensatory lub ultrakondensatory, ładują i rozładowują się szybciej niż baterie, jednak nadal ograniczone są przez niską gęstość energii. Poprzez użycie standardowej nagrywarki optycznej „LightScribe DVD” otrzymano bezpośrednią redukcję tlenku węgla w pojedynczą warstwę grafenu. Produkowane w ten sposób pojedyncze warstwy grafenu są mechanicznie wytrzymałe, wykazują wysokie przewodnictwo właściwe (1738 S/m) i powierzchni właściwej 1520 m^2/g . Mogą więc być stosowane jako elektrody ECs bez potrzeby łączenia czy stosowania spoiw, jak w przypadku konwencjonalnych ECs. Urządzenia wykonane z tych elektrod wykazują energię o ultra wysokiej gęstości z zastosowaniem różnych elektrolitów, przy zachowaniu wysokiej mocy i doskonałej stabilności cyklu ECs. Co więcej urządzenia te utrzymują doskonale atrybuty elektrochemiczne pod wysokimi naprężeniami mechanicznymi, co pozwoli zastosować je do wysokowytrzymałej elastycznej elektroniki, takiej jak np. wyświetlacze, telefony czy baterie w samochodach elektrycznych [38–45].

Dzięki wysokiej przewodności cieplnej grafen może znaleźć również szerokie zastosowanie w systemach chłodzenia. Ustawione pionowo płytki grafenu mogą pełnić funkcje radiatora. Płytki grafenu dodane do past termoprzewodzących zwiększają również ich efektywność. Obecnie w Cooling Technologies Research Center trwają prace, które mogą pozwolić na szerokie zastosowanie grafenu jako środka termoprzewodzącego. Opracowano już pastę, która jest mieszaniną zwykłej pasty termoprzewodzącej i cząsteczek grafenu [46].

Naukowcom z Uniwersytetu Stanforda udało się zaadaptować efekt piezoelektryczności do grafenu. Piezoelektryczny grafen ma zapewnić niespotykany stopień kontroli elektrycznej, optycznej lub mechanicznej dla różnego rodzaju urządzeń, począwszy od ekranów dotykowych do tranzystorów budowanych w nanoskali [47, 48].

Badaczom z Rice University udało się pokryć miedź pojedynczą warstwą grafenu, co spowodowało wzrost przewodności ciepła miedzi. Dodatkowo dzięki warstwie grafenu miedź zabezpieczona jest przed działaniem czynników zewnętrznych. Odkrycie to może znaleźć wiele zastosowań m.in. w klimatyzatorach, gdzie ochrona metalu przed szkodliwymi czynnikami zewnętrznymi, np. wodą, jest bardzo ważna [8, 49–51].

5. Przyszłość grafenu

W przyszłości planuje się wykorzystać grafen do produkcji przejrzystych zwijanych w rolkę wyświetlaczy dotykowych czy baterii słonecznych. Czujniki wytworzone z grafenu będą mogły zarejestrować obecność pojedynczej cząsteczki szkodliwej substancji. Podobne biosensory mogą też być bardzo przydatne w diagnostyce medycznej [26, 27].

Obecnie trwają również intensywne prace nad pochodnymi grafenu. Przykładem może być fluorografen o właściwościach podobnych do grafenu. Jest on typowany przez naukowców jako alternatywa dla teflonu [26, 27].

Naukowcy zgodnie twierdzą, że jeśli uda się opracować niezawodną i względnie taną metodę wytwarzania grafenu, zrewolucjonizuje on cały przemysł począwszy od dodatków

wprowadzanych do polimerów skończywszy na elementach wykorzystywanych przy budowie samolotów czy statków kosmicznych. Biorąc pod uwagę tempo rozwoju badań nad grafenem i metodami jego wytwarzania można oczekiwać, że w niedługim czasie na rynek trafią pierwsze urządzenia elektroniczne utworzone z wykorzystaniem grafenu.

Literatura

- [1] Raton B., Arbor A., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Wyd. 86, CRC Press, Inc., Londyn, Tokio 2006, 12-212.
- [2] *Encyklopedia fizyki*, praca zbiorowa, t. 1, PWN 1973.
- [3] Bolewski A., Manecki A., *Mineralogia szczegolowa*, Wyd. PAE, Warszawa 1993, 38.
- [4] Menneken M. et al., *Hadean diamonds in zircon from Jack Hills*, Western Australia Nature 448, 2007, 917-920.
- [5] Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, Changfeng Chen., *Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite*, 2009, 102.
- [6] Cami J., Bernard-Salas J., Peeters E., Malek S.E., *Detection of C60 and C70 in a Young Planetary Nebula*, Science 329, 210, 1180-1182.
- [7] Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R., *Fullerenes from the Geological Environment*, Science 257, 1992, 215-222.
- [8] Kroto H.W. et al., *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature 318, 1985, 162-163.
- [9] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G., *Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide*, Nature 360, 1992, 444-446.
- [10] Boehm H.P., Setton R., Stumpp E., *Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds*, Pure and Applied Chemistry 66, 1994, 1893-1901.
- [11] Scientific American nr 298, *Carbon Wonderland*, 2008, 90-97.
- [12] Science nr 324, *Graphene: Status and prospects*, 2009, 1530-1534.
- [13] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sciback_phy_10_2.pdf.
- [14] Novoselov K.S. et al., *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl Acad. Sci., USA.
- [15] Science nr 331, *Layer-by-Layer Removal of Graphene for Device Patterning*, 2011, 1168-1172.
- [16] <http://www.if.uj.edu.pl/Foton/111/pdf/04%20grafen2010.pdf>.
- [17] Fuhrer M.S., *A physicist peels back the layers of excitement about grapheme*, Nature 459, 2009.
- [18] Nair R.R. et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science 320, 2008.
- [19] <http://www.eioba.pl/a/2waz/zastosowanie-grafenu-w-technice>.
- [20] Zhang Y. et al., *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer grapheme*, Nature 459, 2009, 820-823.
- [21] Dima B., *Thermodynamic properties of tunneling quasiparticles in graphene-based structures*, Physica C: Superconductivity 471, 2011.
- [22] Hadar S. et al., *Charge fractionalization in quantum wires (Letter)*, Nature Physics 2008, 116-119.
- [23] Sakamoto J. et al., *Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists?*, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (16), 2009, 1030-1099.
- [24] Amini S. et al., *Growth of Large-Area Graphene Films from Metal-Carbon Melts*, Journal of Applied Physics 108, 2010.
- [25] <http://www.xgsciences.com/aboutxgnp.html>.
- [26] Segal M., *Selling graphene by the ton*, Nature Nanotechnology 4, 2009, 612-616.

- [27] <http://www.newscientist.com/article/dn16506-organic-computing-takes-a-step-closer.html>.
- [28] Barras C., *Organic computing takes a step closer*, New Scientist, 2009.
- [29] Miller D.A.B., *Are optical transistors the logical next step?*, Nature Photon. 4, 2010, 3-5.
- [30] Reed G.T. et. al., *Silicon optical modulators*, Nature Photon. 4, 2010, 518-526.
- [31] Liu A.S., *A high-speed silicon optical modulator based on metal-oxide-semiconductor capacitor*, Nature 427, 2004, 615-618.
- [32] Wu J.B. et al., *Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes*, ACS Nano 4, 2010.
- [33] Kuo Y.H., *Strong quantum-confined Stark effect in germanium quantum-well structures on silicon*, Nature 437, 2005, 1334-1336.
- [34] Liu J., *Waveguide-integrated, ultralow-energy GeSi electro-absorption modulators*, Nature Photon. 2, 2008, 433-437.
- [35] Miller D.A.B., *Band-edge electroabsorption in quantum well structures [mdash] the quantum-confined Stark-effect*, Phys. Rev. Lett. 53, 1984, 2173-2176.
- [36] Xu Q. et. al., *Micrometre-Scale silicon electro-optic modulator*, Nature 435, 2005, 325-327.
- [37] Lei L., Xiangfeng D., *Graphene-dielectric integration for graphene transistors*, Materials Science and Engineering, R. 70, 2010, 354-370.
- [38] Liu M. et. al., *A graphene-based broadband optical modulator*, Nature 474, 2011, 64-67.
- [39] Bolmatov D., Chung-Yu M., *Josephson effect in graphene SNS junction with a single localized defect*, Physica B: Condensed Matter 405, 2010.
- [40] Bolmatov D., Chung-Yu M., *Tunneling conductance of the graphene SNS junction with a single localized defect*, Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP), 2010.
- [41] Ekiz O.O. et al., *Supporting information for Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide*, 2011.
- [42] Chen J. et.al., *Printed graphene circuits*, Advanced Materials 19 (21), 2007, 3623-3627.
- [43] Han M.Y. et.al., *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. 98, 2007.
- [44] <https://engineering.purdue.edu/CTRC/>
- [45] Nature Materials 6, 2007, 183-191.
- [46] Maher F. El-Kady et.al., *Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors*, Science 16, 2012, 1326-1330.
- [47] <http://www.nanowerk.com/news/newsid=24620.php>
- [48] Zhang Y. et.al., *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature 438, 2005, 201-204.
- [49] Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*, Journal of Materials Chemistry 201, 3324-3334.
- [50] Wei D. et.al., Nano Lett., 2009.
- [51] Wu N., Geim J.G., *Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes*, Science 335, 2012, 442-446.